

## METHOD FOR CONTROLLING REFRACTIVE INDEX OF DRY PLATING FILM

特許公報番号 JP2000104161  
公報発行日 2000-04-11  
発明者: YOSHIKAWA MASAHIKO; ONO SHINGO  
出願人 BRIDGESTONE CORP  
分類:  
-国際: H01L21/203; C23C14/06; C23C14/34; G02B1/10;  
G02B5/28; H01L21/02; C23C14/06; C23C14/34; G02B1/10;  
G02B5/28; (IPC1-7): C23C14/34; C23C14/06; G02B1/10;  
G02B5/28; H01L21/203  
-欧州:  
出願番号 JP19980290047 19980928  
優先権主張番号: JP19980290047 19980928

ここにデータエラーを報告してください

### 要約 JP2000104161

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To surely produce a thin film mainly having a refractive index in a specified range on a base material by executing plating in such a manner that silicon carbide is used as a raw material source, and reactive gas is controlled. **SOLUTION:** The surface of a base material is provided with a thin film having an optional refractive index in the range of 1.4 to 2.8. Preferably, reactive gas is composed of gas contg. oxygen and/or contg. nitrogen, moreover, the reactive gas ratio [the flow rate of the reactive gas/(the flow rate of the reactive gas + the flow rate of inert gas) × 100] is controlled to the range of 0 to 50%, furthermore, dry plating is sputtering, moreover, a mixture in which silicon carbide as a raw material source has  $\geq 2.9 \text{ g/cm}^3$  density, and silicon carbide powder and a nonmetallic sintering assistant are homogeneously mixed is sintered. Since the SiC target material using the silicon carbide sintered body has electric conductivity, DC sputtering or DC magnetron sputtering is preferably executed, and, as the base material, glass, ceramic, a metallic material, PMMA, PET or the like can be used.

esp@cenet データベースから供給されたデータ - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-104161

(P2000-104161A)

(43)公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	マーク〇(参考)
C 23 C 14/34		C 23 C 14/34	A 2 H 0 4 8
			M 2 K 0 0 9
14/08		14/06	B 4 K 0 2 9
G 02 B 1/10		G 02 B 5/28	5 F 1 0 3
5/28		H 01 L 21/203	S
審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全5頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-290047

(22)出願日 平成10年9月28日 (1998.9.28)

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 吉川 雅人

東京都小平市上木本町3-16-15-102

(72)発明者 大野 信吾

東京都小平市小川東町3-5-5-833

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ドライプレーティング皮膜の屈折率コントロール方法

(57)【要約】

【解決手段】炭化ケイ素を原料源として反応性ガス濃度をコントロールしてドライプレーティングすることにより、基材上に屈折率1.4～2.8の範囲の任意の屈折率を有する炭化ケイ素を主体とする薄膜を得ることを特徴とするドライプレーティング皮膜の屈折率コントロール方法。

【効果】本発明によれば、屈折率1.4～2.8の範囲で厚さ方向に沿って任意の屈折率変化を有する積層膜を確実に形成することができる。

(2) 000-104161 (P2000-F'61

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化ケイ素を原料源として反応性ガス濃度をコントロールしてドライプレーティングすることにより、基材上に屈折率1.4～2.8の範囲の任意の屈折率を有する炭化ケイ素を主体とする薄膜を得ることを特徴とするドライプレーティング皮膜の屈折率コントロール方法。

【請求項2】 反応性ガスが酸素を含むガス及び/又は窒素を含むガスである請求項1記載の方法。

【請求項3】 反応性ガス比率【反応性ガス流量/(反応性ガス流量+不活性ガス流量)×100】を0～50%の範囲でコントロールする請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 ドライプレーティングがスパッタリングである請求項1, 2又は3記載の方法。

【請求項5】 原料源の炭化ケイ素として密度が2.9g/cm<sup>3</sup>以上であり、且つ炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤とが均質に混合された混合物を焼結することにより得られた炭化ケイ素焼結体を用いた請求項1乃至4のいずれか1項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ドライプレーティング法により、任意の屈折率を有する薄膜を確実に作製することができるドライプレーティング皮膜の屈折率コントロール方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、任意の屈折率を得る場合には、酸化物皮膜が一般に用いられているが、酸化物皮膜は、酸素分率を変えても屈折率は大きく変化しない。このため、得られる屈折率の値が限られている。

【0003】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ドライプレーティング法により屈折率1.4～2.8の範囲で任意の屈折率を有する薄膜を確実に作製することができるドライプレーティング皮膜の屈折率コントロール方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため競意検討を行った結果、炭化ケイ素(SiC)をスパッタリング法におけるターゲット、蒸着法における蒸発源などの原料源として用い、酸素ガスや窒素ガス等の反応性ガスの濃度を変化させることにより、その濃度に応じ、SiCを主体とし、その炭素分率がコントロールされて、1.4～2.8の屈折率範囲(測定温度: 25°C)で任意の屈折率を有する薄膜を形成できることを知見し、本発明をなすに至った。

【0005】即ち、本発明は、下記のドライプレーティング皮膜の屈折率コントロール方法を提供する。

請求項1: 炭化ケイ素を原料源として反応性ガス濃度をコントロールしてドライプレーティングすることにより、基材上に屈折率1.4～2.8の範囲の任意の屈折率を有する炭化ケイ素を主体とする薄膜を得ることを特徴とするドライプレーティング皮膜の屈折率コントロール方法。

請求項2: 反応性ガスが酸素を含むガス及び/又は窒素を含むガスである請求項1記載の方法。

請求項3: 反応性ガス比率【反応性ガス流量/(反応性ガス流量+不活性ガス流量)×100】を0～50%の範囲でコントロールする請求項1又は2記載の方法。

請求項4: ドライプレーティングがスパッタリングである請求項1, 2又は3記載の方法。

請求項5: 原料源の炭化ケイ素として密度が2.9g/cm<sup>3</sup>以上であり、且つ炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤とが均質に混合された混合物を焼結することにより得られた炭化ケイ素焼結体を用いた請求項1乃至4のいずれか1項記載の方法。

【0006】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

【0007】本発明のドライプレーティング皮膜の屈折率コントロール方法は、炭化ケイ素を原料源として基材にドライプレーティングを行うものである。

【0008】この場合、ドライプレーティング法としては、スパッタリング法、反応性蒸着法、イオンプレーティング法等の各種ドライプレーティング法を採用することができ、後述する反応性ガスの雰囲気下で行う以外は公知の通常の方法を採用して行うことができる。これらのドライプレーティング法の中でもスパッタリング法が好適に採用し得、スパッタリング法としては、使用するSiCターゲットの導電性によるが、導電性が低い場合は高周波スパッタリング、高周波マグネトロンスパッタリング等の方法が、導電性が高い場合はDCスパッタリング、DCマグネトロンスパッタリング等の方法が用いられるが、特に後述する炭化ケイ素焼結体を用いたSiCターゲット材は導電性があるため、DCスパッタリング、DCマグネトロンスパッタリングが好ましい。なお、基材としてはガラス、セラミックス等の無機材料、金属材料、PMMA、PET等の有機材料を用いることができる。

【0009】上記炭化ケイ素は、スパッタリング法を採用する場合はターゲットとして使用し得、蒸着法の場合は蒸発源として、イオンプレーティング法の場合も蒸発源として用いられる。

【0010】ここで、炭化ケイ素としては、密度が2.9g/cm<sup>3</sup>以上であり、且つ炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤とが均質に混合された混合物を焼結することにより得られた炭化ケイ素焼結体で形成されたものが好ましい。この場合、この炭化ケイ素焼結体に含まれる不純物元素の総含有量は1ppm以下であることが好ましい。なお、非金属系焼結助剤は、加熱により炭素を生成

(3) 000-104161 (P2000-E1) 送信

する有機化合物、例えばコールタールビッチ、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂やグルコース、蔗糖、セルロース、デンプンなどが挙げられ、特にフェノール樹脂であることが好ましい。また、上記非金属系焼結助剤は炭化ケイ素粉末表面を被覆していることがよい。上記炭化ケイ素焼結体は、上記混合物を非酸化性雰囲気下でホットプレスすることにより得ることができる。

【0011】なお、この炭化ケイ素焼結体の製造に用いる炭化ケイ素粉末としては、少なくとも1種以上の液状のケイ素化合物を含むケイ素源と、加熱により炭素を生成する少なくとも1種以上の液状の有機化合物を含む炭素源と、重合又は架橋触媒とを混合して得られた混合物を固化して固形物を得る固化工程と、得られた固形物を非酸化性雰囲気下で加熱炭化した後、更に非酸化性雰囲気で焼成する焼成工程とを含む製造方法により得られたものであることが好ましい。

【0012】この炭化ケイ素焼結体は、炭化ケイ素粉末を焼結するに当たり、焼結助剤としてホウ素、アルミニウム、ベリリウム等の金属やその化合物である金属系焼結助剤や、カーボンブラック、グラファイト等の炭素系焼結助剤等は用いずに、非金属系焼結助剤のみを用いるため、焼結体の純度が高く、また結晶粒界での異物が少なく、熱伝導性に優れ、且つ炭化ケイ素本来の性質として炭素材料に比し耐汚染性、耐摩耗性に優れた、各種電子デバイス部品の保護膜や機能性膜に適する薄膜、及び各種治工具等の耐久性を向上させるために有用な表面処理薄膜等を形成し得る。

【0013】従って、本発明においては、上記炭化ケイ素焼結体をターゲットとして、或いは蒸発源として用いることが好ましい。

【0014】本発明においては、上記ドライプレーティングを反応性ガス雰囲気下で該反応性ガス濃度をコントロールして（適宜選定して）行うことができる。この場合、反応性ガスとしては不活性ガス以外では特に制限はないが、酸素を含む酸素ガス、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガスなどや、窒素を含む窒素ガス、一酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、アンモニアガスなどを用いること

ができる。これらのガスは単独でも、混合でも、また酸素を含むものと窒素を含むものを混合して用いてもかまわない。これらの反応性ガスのみを真空チャンバーに流す場合は真空チャンバー等の大きさにより異なるが、0～100 ml/minの範囲で濃度コントロールすることが望ましい。また、反応性ガスの不活性ガスに対する比率【反応性ガス流量／（反応性ガス流量+不活性ガス流量）×100】を0～50%の範囲とすることが望ましい。

【0015】なお、スパッタリング法を採用する場合、投入電力はターゲットの大きさにより異なるが、100 mmφの場合50～2000W、ターゲット投入電力密度で表わすと0.5～30W/cm<sup>2</sup>の範囲で選定することができる。

【0016】また、上記ドライプレーティング皮膜の膜厚は適宜選定され、通常、1 nm～100 μm、特に5 nm～10 μmの膜厚に形成することができる。

【0017】このようにして得られたドライプレーティング皮膜は、上記反応性ガスが酸素ガスの場合はSiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>（x, yは任意の数）の単独膜、又はSiC<sub>x</sub>、SiO<sub>y</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>の混合物皮膜となり、窒素ガスの場合はSiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>（x, yは任意の数）の単独膜、又はSiC<sub>x</sub>、Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、SiN、SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>の混合物皮膜となるが、これら反応性ガス濃度に応じ、炭素分率がコントロールされて、屈折率1.4～2.8、特に1.46～2.67の屈折率範囲で任意の屈折率を有するSiCを主体とする薄膜である。

【0018】このような薄膜は、各種光学薄膜、積層化することで各種光学フィルター、透明耐摩耗膜、ハードコート膜、ハーフミラー膜等に有効に用いることができる。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0020】【実施例1】下記の条件でスパッタリングを行い、種々の屈折率を有する薄膜を形成した、結果を表1に示す。

スパッタリング装置：DCマグネットロンスパッタ装置

基材	：ガラス板
ターゲット材料	：SiC
ターゲットサイズ	：100 mmφ
供給ガス	：アルゴンガス 酸素ガス
圧力	：5 mTorr
供給電力	：500W
成膜時間	：10分
膜厚測定	：触針式膜厚計（テーラーボブソン社製）
屈折率測定	：エリプソメトリー（日本分光製） (測定波長: 800 nm)

18 ml/min

表1に示す流量

(4) 000-104161 (P2000- 61)

【0021】

【表1】

アルゴンガス流量	酸素ガス流量	投入電力	屈折率	成膜速度 (Å/min)
18ml/min	0ml/min	500W	2.00	520
18ml/min	0.2ml/min	500W	2.00	850
18ml/min	1ml/min	500W	1.79	1100
18ml/min	2ml/min	500W	1.58	1280

【0022】【実施例2】投入電力を1000Wとする

以外は実施例1と同様にしてスパッタリングを行い、表

2に示す種々の屈折率を有する薄膜を形成した。

【0023】

【表2】

アルゴンガス流量	酸素ガス流量	投入電力	屈折率	成膜速度 (Å/min)
18ml/min	0ml/min	1000W	2.87	1500
18ml/min	1ml/min	1000W	2.32	1700
18ml/min	2ml/min	1000W	2.15	1850
18ml/min	5ml/min	1000W	1.78	2600

【0024】【実施例3】反応性ガスとして酸素ガスの

代わりに窒素ガスを用い、投入電力を1000Wとする

以外は実施例1と同様にしてスパッタリングを行い、表

3に示す種々の屈折率を有する薄膜を形成した。

【0025】

【表3】

アルゴンガス流量	窒素ガス流量	投入電力	屈折率	成膜速度 (Å/min)
18ml/min	0ml/min	1000W	2.67	1500
18ml/min	0.2ml/min	1000W	2.62	1510
18ml/min	0.5ml/min	1000W	2.53	1660
18ml/min	1ml/min	1000W	2.52	1600
18ml/min	2ml/min	1000W	2.39	1850
18ml/min	5ml/min	1000W	2.09	2000

【0026】【実施例4】下記の条件で反応性蒸着を行

い、種々の屈折率を有する薄膜を形成した。結果を表4

に示す。

蒸着装置 : 電子ビーム蒸着装置

基材 : ガラス板

蒸発源 : SiC

供給ガス : 酸素ガス 10ml/min

イオン源投入電力 : 500W

圧力 :  $3 \times 10^{-6}$  Torr

成膜時間 : 1分

【0027】

【表4】

投入電力	屈折率	成膜速度 (Å/min)
500W	1.85	1850
1000W	2.10	2430
2000W	2.80	4500

【0028】上記実施例の結果より、反応性ガス（酸素ガス又は窒素）の濃度（流量）をコントロールすることによって種々の屈折率を有する薄膜を形成し得ることが認められた。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、屈折率1.4~2.8の範囲で厚さ方向に沿って任意の屈折率変化を有する積層膜を確実に形成することができる。

(4) 000-104161 (P2000-61)

【0021】

アルゴンガス 流量	酸素ガス流量	投入電力	屈折率	成膜速度 (Å/min)
18ml/min	0ml/min	500W	2.00	820
18ml/min	0.2ml/min	500W	2.00	850
18ml/min	1ml/min	500W	1.79	1100
18ml/min	2ml/min	500W	1.58	1280

【0022】【実施例2】投入電力を1000Wとする  
以外は実施例1と同様にしてスパッタリングを行い、表  
2に示す種々の屈折率を有する薄膜を形成した。

【0023】

【表2】

アルゴンガス 流量	酸素ガス流量	投入電力	屈折率	成膜速度 (Å/min)
18ml/min	0ml/min	1000W	2.87	1500
18ml/min	1ml/min	1000W	2.32	1700
18ml/min	2ml/min	1000W	2.15	1850
18ml/min	5ml/min	1000W	1.79	2600

【0024】【実施例3】反応性ガスとして酸素ガスの  
代わりに窒素ガスを用い、投入電力を1000Wとする  
以外は実施例1と同様にしてスパッタリングを行い、表

3に示す種々の屈折率を有する薄膜を形成した。

【0025】

【表3】

アルゴンガス 流量	窒素ガス流量	投入電力	屈折率	成膜速度 (Å/min)
18ml/min	0ml/min	1000W	2.67	1500
18ml/min	0.2ml/min	1000W	2.62	1510
18ml/min	0.5ml/min	1000W	2.53	1660
18ml/min	1ml/min	1000W	2.52	1600
18ml/min	2ml/min	1000W	2.39	1850
18ml/min	5ml/min	1000W	2.09	2000

【0026】【実施例4】下記の条件で反応性蒸着を行  
い、種々の屈折率を有する薄膜を形成した。結果を表4  
に示す。

蒸着装置 : 電子ビーム蒸着装置  
基材 : ガラス板  
蒸発源 : SiC  
供給ガス : 酸素ガス 10ml/min  
イオン源投入電力 : 500W  
圧力 :  $3 \times 10^{-5}$  Torr  
成膜時間 : 1分

【0027】

【表4】

投入電力	屈折率	成膜速度 (Å/min)
500W	1.85	1280
1000W	2.10	2430
2000W	2.60	4500

【0028】上記実施例の結果より、反応性ガス（酸素  
ガス又は窒素）の濃度（流量）をコントロールすること  
によって種々の屈折率を有する薄膜を形成し得ることが  
認められた。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、屈折率1.4～2.8  
の範囲で厚さ方向に沿って任意の屈折率変化を有する積  
層膜を確実に形成することができる。